

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson/Derwent. All rts. reserv.

007631149

WPI Acc No: 1988-265081/198838

XRAM Acc No: C88-117954

XRPX Acc No: N88-201322

Offsetting resistant electrostatic toner - contg. polymer with bimodal
mol. wt. distribution with carboxylic acid component crosslinked by metal
Patent Assignee: KONICA CORP (KONS); SEKISUI KAGAKU KOGYO KK (SEKI)
Inventor: ARAI M; IKEUCHI S; OKUYAMA Y; OYAMA Y; SHIOHARA T; YURI H
Number of Countries: 003 Number of Patents: 005
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
DE 3806623	A	19880915	DE 3806623	A	19880302	198838	B
JP 63214760	A	19880907	JP 8748522	A	19870303	198842	
US 4883734	A	19891128	US 88162801	A	19880301	199006	
JP 2554070	B2	19961113	JP 8748522	A	19870303	199650	
DE 3806623	C2	20000127	DE 3806623	A	19880302	200010	

Priority Applications (No Type Date): JP 8748522 A 19870303

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 3806623	A		12		
US 4883734	A		9		
JP 2554070	B2		8	G03G-009/087	Previous Publ. patent JP 63214760
DE 3806623	C2			G03G-009/08	

Abstract (Basic): DE 3806623 A

Toner for developing an electrostatic image is based on a resin (I) obtd. by allowing a polymer (II) of low mol. wt. and a polymer (III) of high mol. wt., at least one of which contains a carboxylic acid component to react with a polyvalent metal cpd. (IV).

The mol. wt. distribution has a max. at 1×10^6 power (3) to 2×10^7 power (4) for (II) and 1×10^6 power (5) to 2×10^7 power (6) for (III). (II) is a copolymer of (30-95 (wt.))% styrene-type monomer (styrene, alpha-methylstyrene or p-methylstyrene, esp. styrene), (4.5-40%) (meth)acrylate type monomer (n-butyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl acrylate or methyl methacrylate, esp. n-butyl acrylate) and (0.5-30%) half ester obtd. by esterifying a (meth)acrylic acid deriv. with a OH gp. with a dicarboxylic acid. The half ester pref. is of formula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{CO}-\text{O}-\text{L}-\text{COOH}$ (V); where $\text{R}_1 = \text{H}$ or Me; L = a divalent gp. with 3 or more C atoms and an ester gp., pref. a gp. of formula $-(\text{CH}_2)\text{CH}(\text{R}_2)_m-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n$ (VA); where $\text{R}_2 = \text{H}$ or Me; $m = 1-14$; $n = 0-8$; pref. monoacryloyloxyethyl succinate or phthalate, esp. monoacryloyloxyethyl succinate. The metal cpd. is a Zn gp. or alkaline earth metal cpd., pref. a Cu, Ag, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Ti, Ge, Sn, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co or Ni cpd., esp. ZnO , MgO or Zn acetate. (I) contains at least 15% (III) and 0.1-1 mole (V)/mole half ester.

USE/ADVANTAGE - The toner is claimed for developing an electrostatic image. It has excellent low temp. fixing property, offset resistance and antiblocking property and stable charging property.

0/1

Abstract (Equivalent): US 4883734 A

Electrostatic image development toner comprises a resin obt'd. by reacting polymer contg. low mol. wt. polymer component and high mol. wt. polymer component with a polyvalent metal cpd.

The low mol. wt. component is obtd.

from (a) styrene, (b) (meth)acrylic acid ester and (c) half ester derived through esterificn. reaction of dicarboxylic acid with (meth)acrylic acid type deriv. having OH gp.

This component has max. mol. wt. distribution of 1000-10000, while the high mol. wt. component has max. mol. wt. distribution 100000-1000000. ADVANTAGE - Fixability is improved without impairing anti-offset property.

(9pp Dwg.No.0/1)

Title Terms: OFFSET; RESISTANCE; ELECTROSTATIC; TONER; CONTAIN; POLYMER; BI
; MODE; MOLECULAR; WEIGHT; DISTRIBUTE; CARBOXYLIC; ACID; COMPONENT;
CROSSLINK; METAL

Derwent Class: A18; A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08; G03G-009/087

International Patent Class (Additional): C08L-033/14

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A10-E21B; A10-E22; A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0010 0013 3173 3003 0037 0218 0056 0059 0062 0065 0068
0071 0074 0083 0092 0095 0101 0107 0116 0125 0134 0137 0149 0152 0185
0188 0231 0300 0306 0307 0314 0321 0363 0495 0496 3034 3035 0503 3014
3042 0530 0531 0538 0566 0601 1279 1384 1439 1588 1592 1602 1606 1999
3205 2001 2014 2020 2021 2024 2027 2066 2093 2116 2122 2123 2198 2202
2318 2370 2393 2507 2541 2585 2586 2656 2718 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 028 032 034 039 04- 040 051 055 056 057 058 06- 060 07& 07- 074
075 076 077 08& 08- 081 082 085 09& 10- 104 108 13- 145 147 155 157
17& 17- 18& 18- 19& 19- 198 20& 20- 200 230 231 239 24- 264 265 266
27& 28& 31- 316 323 332 336 347 355 359 385 393 398 402 41- 414 473
477 575 58- 582 583 589 590 597 658 659 679 688 691 720 723 725

Derwent Registry Numbers: 0426-U; 0610-U

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-214760

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月7日

G 03 G 9/08

3 2 5

7265-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 静電荷像現像用トナー

⑯ 特 願 昭62-48522

⑰ 出 願 昭62(1987)3月3日

⑱ 発 明 者 池 内 覚 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内
⑱ 発 明 者 新 井 光 隆 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内
⑱ 発 明 者 奥 山 雄 毅 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内
⑱ 発 明 者 由 利 秀 樹 大阪府茨木市三島町7番地の9
⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
⑲ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
⑲ 代 理 人 弁理士 福村 直樹

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

静電荷像現像用トナー

2. 特許請求の範囲

(1) 低分子量の重合体成分と高分子量の重合体成分とからなると共に少なくとも前記低分子量重合体成分はカルボン酸成分を含有する重合体と多価金属化合物とを反応させて得られた樹脂を主成分として含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

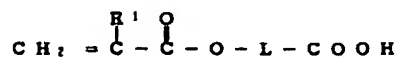
(2) 前記低分子量の重合体成分の分子量分布の極大値が $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^3$ であり、前記高分子量の重合体成分の分子量分布の極大値が $10^5 \sim 2 \times 10^6$ である前記特許請求の範囲第1項に記載の静電荷像現像用トナー。

(3) 前記低分子量の重合体成分が、スチレン系単量体(a)、アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル系単量体(b)、および水酸基を有するアクリル酸もしくはメタクリル酸系誘導体とジカルボン酸とのエステル化反応によって得ら

れる半エステル化合物(c)とから得られる前記特許請求の範囲第1項または第2項に記載の静電荷像現像用トナー。

(4) 前記低分子量の重合体成分および前記高分子量の重合体成分がいずれも、スチレン系単量体(a)、アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル系単量体(b)、および水酸基を有するアクリル酸もしくはメタクリル酸系誘導体とジカルボン酸とのエステル化反応によって得られる半エステル化合物(c)とから得られる前記特許請求の範囲第1項または第2項に記載の静電荷像現像用トナー。

(5) 前記半エステル化合物(c)が、式



(ただし、前記式中、Lは分子鎖中にエステル結合を有する炭素数3以上の2価の結合基を表わし、R¹は水素原子またはメチル基を表わす。)で示される前記特許請求の範囲第3項または第4項に記載の静電荷像現像用トナー。

(6) 前記式中の R^2 が、式、



(ただし、式中、 R^2 は水素原子またはメチル基を表わし、 m は1~14、 n は0~8を表わす。)で示される2価の結合基である前記特許請求の範囲第5項に記載の静電荷像現像用トナー。

(7) 前記金属化合物が重鉛属金属の化合物である前記特許請求の範囲第1項から第6項に記載の静電荷像現像用トナー。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、電子写真などに使用する静電荷像現像用トナーに関する。さらに詳しく言うと、向上したオフセット性能を低下させることなく定着性を向上させた静電荷像現像用トナーに関する。

〔従来の技術およびその問題点〕

一般に、乾式現像方式において、帯電した粉末状の静電荷像現像用トナーが電気的引力により感

重合体成分のガラス転移点や軟化点を低下させると、耐ブロッキング性が低下する。

また、より低温での定着性を実現するために、高分子量の重合体成分の割合を少なくし、低分子量の重合体成分の割合を大きくすると、耐オフセット性が悪化する。

一方、結着剤をたとえばスチレン-アクリル酸系の重合体で構成し、しかもこの重合体には前記のような高分子量の重合体成分を特に含有させずに、その分子量分布をブロードにし、しかも、金属化合物を反応させて重合体中のカルボキシル基と金属原子とのイオン結合を生成させることにより金属原子を介した架橋構造を生成させ、結果として、高分子量の重合体成分を特に有するわけではないが、架橋構造により実質的な高分子化を図って耐オフセット性の向上を実現しようとする提案も有る(特開昭61-110155号、特開昭61-110156号公報参照)。

しかしながら、かかる静電荷像現像用トナーは、金属化合物を大量に配合しているため、配合

光体上の静電荷像に付着し、次いで用紙上に転写され、熱ロールなどによって定着される。

したがって、この静電荷像現像用トナーには、耐ブロッキング性(トナー粒子が凝集しないこと)、耐オフセット性(熱ロールなどにトナーが付着しないこと)および定着性(トナーが用紙に強固に付着すること)などの諸性質が要求される。特に、最近では、静電荷像現像用トナーは、より低温での良好な定着性が要求されている。

従来、耐オフセット性を改良するために、この静電荷像現像用トナーにおける結着剤を、低分子量の重合体成分と高分子量の重合体成分とからなる樹脂で構成する提案がある(特開昭56-158340号、特開昭58-16144号および特開昭58-202455号公報参照)。

しかしながら、静電荷像現像用トナー中に高分子量の重合体成分を導入すると確かに耐オフセット性の向上を達成することができるのであるが、向上した耐オフセット性の低下を生じさせずに、より低温での良好な定着性を実現するために、低

した金属化合物が条件によっては触媒作用を示して静電荷像現像用トナー中の樹脂がゲル化し易いこと、したがって金属化合物を配合して所望の静電荷像現像用トナーを得るための製造条件の決定が困難であること、製造条件を決定することができたとしてもその再現性が悪いことなどの問題点がある。

〔発明の目的〕

この発明の目的は、前記問題点を解消し、低分子量の重合体成分と高分子量の重合体成分とからなる重合体と多価金属化合物とを反応させて得られる特殊な樹脂を使用することにより、既に改良された耐オフセット性を低下させることなく、より向上した定着性を有する静電荷像現像用トナーを提供することである。

この発明の他の目的は、金属化合物を配合しているけれどもゲル化を生じたりすることなく再現性良く製造することができ、しかも帯電特性を不安定にすることがなく、同時に耐オフセット性の低下を招かず定着性の向上を図ることができる

静電荷像現像用トナーを提供することである。

〔前記目的を達成するための手段〕

前記目的を達成するためのこの発明の要旨は、低分子量の重合体成分と高分子量の重合体成分とからなると共に少なくとも前記低分子量重合体成分はカルボン酸成分を含有する重合体と多価金属化合物とを反応させて得られた樹脂を主成分として含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

この発明における前記重合体は、その分子量分布曲線において、低分子量の重合体成分と高分子量の重合体成分とで分子量分布に二山が形成されていると共に低分子量の重合体成分が少なくともカルボン酸成分を含有していれば、トナー用の樹脂として通常に使用されているものである限り、特に制限がない。

前記重合体として、たとえば、低分子量の重合体成分がアクリル系重合体あるいはスチレン-アクリル系重合体であると共に高分子量の重合体成分がスチレン系重合体であるもの、低分子量の重

ン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレンなどを挙げることができる。

これらの中でもスチレンが好ましい。

前記アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル系単量体(b)としては、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステ

合体成分および高分子量の重合体成分のいずれもがアクリル系重合体あるいはスチレン-アクリル系重合体であるものが挙げられる。これらの中でも好ましいのは、低分子量の重合体成分および高分子量の重合体成分のいずれもがスチレン-アクリル系重合体であるものである。

このスチレン-アクリル系重合体として好ましいのは、たとえばスチレン系単量体(a)、アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル系単量体(b)および水酸基を有するアクリル酸もしくはメタクリル酸系誘導体とジカルボン酸とのエステル化反応によって得られる半エステル化合物(c)とから得られるもの、あるいはスチレン系成分(d)、第1のアクリル酸系成分(e)および第2のアクリル酸系成分(f)を構成単位とから得られるものが挙げられる。

前記スチレン系単量体(a)としては、たとえば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,3-ジメチルスチ

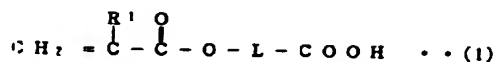
アールなどのアクリル酸またはメタクリル酸のアシルエステル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどが挙げられる。これらの中でも、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチルなどのアクリル酸またはメタクリル酸のアシルエステルが好ましく、特にアクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸*n*-ブチルなどが好ましい。

前記半エステル化合物(c)は、たとえばマロン酸、コハク酸、グルタル酸などの脂肪族ジカルボン酸もしくはフタル酸などの芳香族ジカルボン酸と、水酸基を有するアクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体とのエステル化反応により得ることができる。

なお、前記ジカルボン酸はハロゲン原子、低級

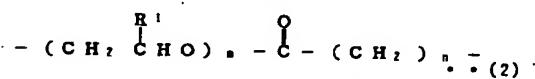
アルキル基、アルコキシ基などによってその水素原子が置換されていても良い。

前記半エステル化合物(c)は、たとえば、次の式(1)

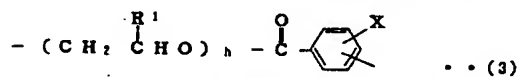


(ただし、前記式中、Lは分子鎖中にエステル結合を有する炭素数3以上の2価の結合基を表わし、R¹は水素原子またはメチル基を表わす。)を示すことができる。

前記式中のLとしては、さらに次の式(2)～(5)で示すことができる。

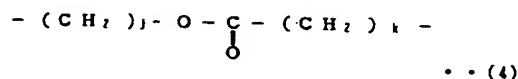


(ただし、式中、R¹は水素原子またはメチル基を表わし、mは1～14、nは0～8を表わす。)

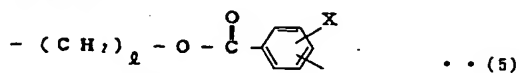


(ただし、式中R¹は前記と同じ意味を表わし、hは1～14の整数を表わし、Xは水素原子、ハロ

ゲン原子、低級アルキル基、アルコキシ基を表わす。)



(ただし、式中、jは3～6の整数、kは0～8の整数を表わす。)



(ただし、式中、2は3～6の整数、Xは前記と同じ意味を表わす。)

前記式(2)～(5)で示される半エステル化合物の中でも式(2)で示されるものが好ましい。

前記式(2)で示される半エステル化合物としては、たとえば、コハク酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、コハク酸モノ(メタ)アクリロイルオキシプロピルエステル、グルタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ(メタ)アクリロイ

ルオキシプロピルエステルなどが挙げられる。

前記スチレン系単量体(a)、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル系単量体(b)および水酸基を有するアクリル酸もしくはメタクリル酸系誘導体とジカルボン酸とのエステル化反応によって得られる半エステル化合物(c)とから得られる重合体は、そのモノマー単位の含有割合として、前記スチレン単量体(a)が30～95重量%、好ましくは40～95重量%であり、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル系単量体(b)が4.5～40重量%、好ましくは10～40重量%であり、前記半エステル化合物(c)が0.5～30重量%、好ましくは1～20重量%であるのが望ましい。

前記スチレン系単量体(a)の含有量が30重量%よりも少ないと、静電荷像現像用トナーの粉砕性が悪化することがある。前記アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル系単量体(b)の含有量が、4.5重量%よりも少ないと、定着性が悪化し、あるいは前記半エステル化合物(c)の含有量が0.5重量%よりも少なくなると、高温定着時における

耐オフセット性が悪化することがあり、また、耐ブロッキング性、耐可塑剤性が低下することがある。

スチレン系成分(d)、第1のアクリル酸系成分(e)および第2のアクリル酸系成分(f)を構成単位とする多成分系共重合体については、特開昭58-158340号公報に記載されたものを好適に使用することができる。

いずれの重合体であるにせよ、この発明では、低分子量の重合体成分の分子量分布の極大値が $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ 、特に $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ であり、前記高分子量の重合体成分の分子量分布の極大値が $10^5 \sim 2 \times 10^6$ 、特に $2 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ であるのが望ましい。

低分子量の重合体成分の分子量が前記範囲よりも小さいと耐ブロッキング性が悪化することがあり、また前記範囲よりも大きいと定着性が低下することがある。また前記高分子量の重合体成分の分子量が前記範囲よりも小さいと、耐オフセット性が悪化することがあり、前記範囲よりも大きい

と定着性が悪化することがある。

さらに分子量分布の観点から言うと、低分子量の重合体成分と高分子量の重合体成分とからなる重合体の分子量分布としては、 M_w/M_n の値が3.5以上、好ましくは4.0～40であるのが望ましい。

分子量分布が低分子量部分と高分子量部分との二山に形成されている前記重合体は、さらに高分子量の重合体成分の含有量が重合体全体の15以上、特に20～35重量%であるのが好ましい。高分子量の重合体成分の含有量が15重量%よりも少ないと、耐オフセット性の低下を生じることがある。

この発明における重合体は、前述のような二山の分子量分布を有するものであればどのような製造方法によるものであっても良いが、たとえば、重合により高分子量の重合体成分か低分子量の重合体成分のいずれか一方の重合体成分を先ず生成させる第1段目の重合を行ない、次いで、この生成した一方の重合体成分を、他方の重合体成分を

構成する重合体を与える単量体に溶解させて第2段目の重合を行なうことにより他方の重合体成分を生成させ、結果として二山の分子量分布を有する重合体を得ることができる。このように二段重合により得られる重合体は、低分子量の重合体成分と高分子量の重合体成分とが、分子レベルで均一に混合してなるものと推定される。

この二段重合は、たとえば溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などにより行なうことができるが、中でも、溶液重合法が好ましい。

一方、分子量分布が二山になっている重合体は、低分子量の重合体成分と高分子量の重合体成分とを混合しても得ることができるが、混合により得た二山分布の重合体は、分子レベルでは、均一に混合されていないことがあるので、この発明における重合体としては、前記二段重合法により得られるものが特に好ましい。

さらに、この発明における重合体は、その低分子量の重合体成分のガラス転移点が50℃以上、好ましくは55℃以上であり、また高分子量の重合体

成分が85℃以下であり、好ましくは80℃以下であるのが望ましい。ガラス転移点の調整によって耐ブロッキング性の改善を達成することができるからである。なお、ガラス転移点の調整は、単量体の種類を適宜に選択することによって容易に調整することができる。

さらにまた、この発明における前記重合体は、この発明の目的を阻害されない範囲で、その分子鎖中に、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、エチレンなどの単量体単位が含有されていても良いし、前記モノマーの重合体がブレンドされていても良い。また、ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂が含まれていても良い。

この発明に係る静電荷像現像用トナーは、前記重合体と多価金属化合物とを反応させて得られる樹脂を主成分とするものである。

前記多価金属における金属としては、Cu、Ag、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Al、Ti、Ge、Sn、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Niなどが挙げられ

る。

これら各種の金属の中でも、アルカリ土類金属および亜鉛族金属が好ましく、特にZnおよびMgが好ましい。

これら多価金属化合物としては、たとえば、前記各種の金属のフッ化物、塩化物、塩素酸塩、臭化物、ヨウ化物、酸化物、水酸化物、硫酸塩、亜硫酸塩、硫酸塩、セレン化物、テルル化物、窒化物、硝酸塩、リン化物、ホスフィン酸塩、リン酸塩、炭酸塩、オルトケイ酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、メチル化物およびエチル化物などの低級アルキル金属化合物などが挙げられる。

これらの中でも、酢酸塩および酸化物が好ましい。

この多価金属化合物の添加量は、重合体を構成する単量体の種類およびその量により相違して一概に言うことができないが、たとえば重合体が、前記スチレン系単量体(a)、前記(メタ)アクリル酸エステル系単量体(b)および前記半エステル化合物(c)とで低分子量の重合体成分および高分

子量の重合体成分が構成されているときには、仕込んだ半エステル化合物(c) 1モルに対して0.1～1モルで十分である。

この多価金属化合物と前記重合体とを反応させるには、たとえば溶液重合法により二段重合して得たところの、前記重合体を含有する溶液に、前記金属化合物あるいは前記金属化合物を分散した溶液を混合し、昇温して約1～3時間かけて脱溶剤を行ない、系内の温度が150～180℃程度に達した状態で1時間以上この温度に維持して反応を完結されるのが良い。場合によっては、前記二段重合を開始する以前に金属化合物を溶剤と共に反応系内に存在させても良く、また脱溶剤して得られた前記重合体と前記金属化合物とをローレル、ニーダー、押出機などを使用して溶融混練しても良い。

かくして得られるところの、前記重合体と多価金属化合物とが反応して得られる樹脂は、低分子量の重合体成分に含有されているカルボン酸成分と金属原子とがイオン結合している。

コナイルブルー、クロームイエロー、ウルトラマリンプール、デュボンオイルレッド、オリエンタイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガルなどが挙げられる。

〔発明の効果〕

この発明によると、低分子量の重合体成分と高分子量の重合体成分とよりなると共に少なくとも前記低分子量重合体成分はカルボン酸成分を含有する重合体と多価金属化合物とを反応させて得られた、金属原子を介して架橋された樹脂を主成分としているので、低分子量の重合体成分の含有量を増大させてより低温での良好な定着性の実現を図り、しかも、低分子量の重合体成分を金属を介した緩やかな架橋結合により耐オフセット性の低下を防止することができる静電荷像現像用トナーを提供することができる。

しかも、この発明では、分子量分布が二山を形成している重合体を使用しているため、高分子量

したがって、低分子量の重合体成分にカルボン酸成分が含まれているので、重合体中の低分子量の重合体成分の含有量を大きくしても、金属を介したイオン結合による架橋によって耐オフセット性が悪化せず、しかも低分子量の重合体成分の性質が維持されるので定着性も向上する。

この発明に係る静電荷像現像用トナーは、前記のように、金属原子を介して架橋された樹脂を主成分とするものである。したがって、この静電荷像現像用トナーには、この発明の目的を阻害しない範囲内で、たとえば摩擦帯電特性の安定性および粉砕性などの特性を改良する目的で他の樹脂や、顔料または染料を添加する。

前記他の樹脂としては、たとえば、ロジン変性フェノールホルマリン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、セルローズ樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、などが挙げられる。

また前記顔料または染料として、カーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カル

の重合体成分も耐オフセット性に寄与しているから、この重合体と反応させる多価金属化合物の配合量も少なくすることができる。したがって、帯電特性の安定した静電荷像現像用トナーを提供することができる。

また、この静電荷像現像用トナーは、多価金属化合物の配合量が少ないので、ゲル化を生じたりすることなく、再現性良く製造することができる。したがって、この静電荷像現像用トナーを安定した製造条件のもとに製造することができる。

〔実施例〕

製造例1

2gのセパラブルフラスコにトルエン400mlを入れ、フラスコ内の空気を窒素に置換した。

その後、フラスコ内のトルエンを加熱してこれを蒸発した。

次いで、フラスコ内に、スチレン192g、n-ブチルアクリレート48gおよび過酸化ベンゾイル0.5gを入れて、室温下に12時間かけて第1段目

の重合反応を行ない、高分子量の重合体成分を製造した。

12時間の経過後に、前記フラスコ内に、スチレン184 g、 α -ブチルアクリレート58 g、モノアクリロイルオキシエチルサクシネート80 gおよび過酸化ベンゾイル8 gの混合物を、2時間かけて滴下しながら2段目の重合反応を行なった。

前記混合物の滴下終了後に、さらに1時間かけて還流温度で第2段目の重合反応を継続して、低分子量の重合体成分を製造した。その後、前記フラスコ内に酸化亜鉛8 gを添加して1時間攪拌した。

その後、減圧下に溶剤であるトルエンを溜去してカルボキシル基を有する側鎖を有する重合体と酸化亜鉛との反応生成物である樹脂(1)を得た。

この樹脂(1)の分子量分布を、東洋曹達(株)製のHLC-802 UR(カラム:TSK-GELのHGタイプ)で測定したところ、この樹脂(1)は、 4.0×10^5 と 7×10^3 とに極大値を有して、分子

量分布が二山であった。

製造例2

スチレン182 gおよび α -ブチルアクリレート48 gの代りにスチレン100 g、 α -ブチルアクリレート40 gおよび α -ブチルメタクリレート80 gを使用して高分子量の重合体成分を製造し、

スチレン184 g、 α -ブチルアクリレート58 g、モノアクリロイルオキシエチルサクシネート80 gの代りにスチレン400 g、 α -ブチルメタクリレート182 g、メチルメタクリレート180 gおよびモノアクリロイルオキシエチルイソフタレート48 gを使用して低分子量の重合体成分を製造し、

酸化亜鉛8 gの代りに酢酸亜鉛22.4 gを使用した外は、前記製造例1と同様にして、樹脂(2)を製造した。

この樹脂(2)は、前記製造例1と同様にしてその分子量分布を調べたところ、 3.0×10^5 と 8.8×10^3 とに極大値を有していた。

製造例3

スチレン182 g、 α -ブチルアクリレート48 gおよび過酸化ベンゾイル0.5 gの代りに、スチレン133 g、2-エチルヘキシルアクリレート20 g、モノアクリロイルオキシエチルサクシネート8 gおよびアゾビスイソブチロニトリル0.8 gを使用して高分子量の重合体成分を製造し、

スチレン184 g、 α -ブチルアクリレート58 g、モノアクリロイルオキシエチルサクシネート80 gおよび過酸化ベンゾイル8 gの代りにスチレン684 g、2-エチルヘキシルアクリレート58 g、モノアクリロイルオキシエチルサクシネート80 gおよびアゾビスイソブチロニトリル10 gを使用して低分子量の重合体成分を製造し、

酸化亜鉛8 gの代りに酸化マグネシウム12.8 gを使用した外は、前記製造例1と同様にして、樹脂(3)を製造した。

この樹脂(3)は、前記製造例1と同様にしてその分子量分布を調べたところ、 5.5×10^5 と 8.0×10^3 とに極大値を有していた。

製造例4

スチレン182 gおよび α -ブチルアクリレート48 gの代りに、スチレン180 g、 α -ブチルアクリレート48 gおよびメチルメタクリレート12 gを使用して高分子量の重合体成分を製造し、

スチレン184 g、 α -ブチルアクリレート58 gおよびモノアクリロイルオキシエチルサクシネート80 gの代りにスチレン800 g、 α -ブチルメタクリレート58 g、メチルメタクリレート120 gおよびモノアクリロイルオキシエチルサクシネート24 gを使用して低分子量の重合体成分を製造し、

酸化亜鉛8 gの代りに酸化亜鉛2.4 gを使用した外は、前記製造例1と同様にして、樹脂(4)を製造した。

この樹脂(4)は、前記製造例1と同様にしてその分子量分布を調べたところ、 2.0×10^5 と 3.2×10^3 とに極大値を有していた。

比較製造例1

スチレン184 g、 α -ブチルアクリレート58 g、モノアクリロイルオキシエチルサクシネート

80 g の代りにスチレン 880 g および α -ブチルメタクリレート 120 g を使用して低分子量の重合体成分を製造し、

酸化亜鉛 8 g を使用しなかった外は、前記製造例 1 と同様にして、樹脂 (5) を製造した。

この樹脂 (5) は、前記製造例 1 と同様にしてその分子量分布を調べたところ、 2.8×10^3 と 5.3×10^3 とに極大値を有していた。

比較製造例 2

2 l のセパブルフラスコにトルエン 400 ml を入れ、フラスコ内の空気を窒素に置換した。

その後、フラスコ内のトルエンを加熱してこれを還流した。

次いで、フラスコ内に、スチレン 750 g、 α -ブチルアクリレート 200 g、モノアクリロイルオキシエチルサクシネート 50 g および過酸化ベンゾイル 10 g を混合した混合物を 2.5 時間かけて滴下しながら、溶液重合を行なった。

前記混合物の滴下終了後に、さらに 1 時間かけて還流温度で重合反応を継続した。その後、前記

フラスコ内に酸化亜鉛 18 g を添加した。

その後、溶剤であるトルエンを減圧下に留去してカルボキシル基を有する側鎖を有する重合体と酸化亜鉛との反応生成物である樹脂 (8) を得た。

前記製造例 1 と同様にしてこの樹脂 (8) の分子量分布を測定したところ、この樹脂 (8) は、 2×10^4 に極大値を有して、分子量分布が一山であった。

なお、この樹脂 (8) の製造においては、しばしば重合体のゲル化が発生し、安定して樹脂 (8) を得ることができず、再現性に乏しかった。

(実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 2)

第 1 表に示すように、前記製造例 1 ~ 4 および比較製造例 1、2 で得た樹脂 (1) ~ (8) それぞれ 100 部と、カーボンブラック (キャボット社製、商品名「モーガル L」g) 10 部とを混練し、冷却後に粗粉碎し、さらにジェットミルで微粉碎して約 $11 \mu\text{m}$ の平均粒度を有する 6 種類の静電荷像現像用トナー (a) ~ (f) を得た。この現像剤

トリボ電荷量は、いずれも良好な帯電量を示した。

各静電荷像現像用トナー (a) ~ (f) 4 部と平均粒径約 $50 \sim 80 \mu\text{m}$ の鉄粉キャリアー 96 部とを混合して 6 種類の現像剤を得た。

この現像剤それぞれを電子写真複写機 [U-Bix1800、小西六写真工業 (株) 製] に装填し、定着ローラーの設定温度を第 1 表に示すように変えて、オフセットの発生の有無を試験した。すなわち、未定着画像を熱ロール定着器に通過せしめたときに、画像が定着器ローラーに転写し、ローラーの 2 回転目以後にオフセット画像が紙に再転写されるかどうかでオフセットの発生の有無を評価した。結果を第 1 表に示す。

第 1 表に示すように、この発明に係る静電荷像現像用トナーは、比較例に示す従来の静電荷像現像用トナーと同等もしくはそれ以上の耐オフセット性を示した。

また、定着ローラーの温度を変化させることにより、静電荷像現像用トナー (a)、(c) および

(e) による現像剤の定着性を評価した。

すなわち、種々の設定温度下での定着ローラーにより定着された画像を、こすり試験機で一定荷重をかけてこすり、マイクロデンシトメーターで、画像の残存率を測定した。

結果を第 1 図に示す。

第 1 図に示すように、この発明に係る静電荷像現像用トナーは、比較例に示す従来の静電荷像現像用トナーに比べて、画像残存率が高く、画像の乱れの少ない定着性の良好な温度範囲を約 140°C にまで低下させることができた。そして、この発明に係る静電荷像現像用トナーを用いて得た静電荷像現像用トナーは、分子量分布が二山ではあるが金属化合物と反応させていない樹脂 (5) を用いた静電荷像現像用トナー (c) に比較して、 $140 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度範囲 (低温度範囲) では、10 倍以上もの定着性の向上が達成された。

結局、分子量分布が一山である重合体と金属化合物とを反応させて得られた樹脂を用いた静電荷像現像用トナーは定着性がたとえ改善されるに

ても耐オフセット性が悪く、耐オフセット性を改善するために、分子量分布が二山である樹脂を用いた静電荷像現像用トナーでは、定着性が悪化する。この発明では、分子量分布が二山である樹脂と少量の多価金属化合物とを反応させて得た樹脂を用いた静電荷像現像用トナーは、改善された耐オフセット性を低下させないで、定着性の向上を達成し、定着温度巾を、従来の160℃近辺から140℃程度にまで低下させることができたのである。

第1表

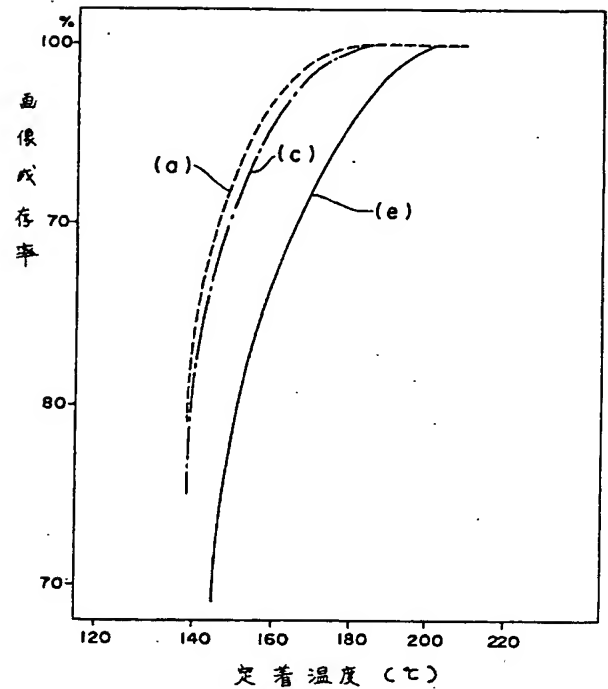
	樹脂の種類	トナーの種類	定着ローラー温度(℃)								
			140	150	160	180	180	200	210	220	230
実施例1	樹脂(1)	トナー(a)	×	○	○	○	○	○	○	×	×
実施例2	樹脂(2)	トナー(b)	×	○	○	○	○	○	○	×	×
実施例3	樹脂(3)	トナー(c)	×	○	○	○	○	○	○	×	×
実施例4	樹脂(4)	トナー(d)	×	○	○	○	○	○	○	×	×
比較例1	樹脂(5)	トナー(e)	×	○	○	○	○	○	○	×	×
比較例2	樹脂(6)	トナー(f)	×	○	○	○	○	×	×	×	×

注：×・・・オフセット発生、○・・・オフセット発生なし

4. 図面の簡単な説明

第1図は定着性テストの結果として画像残存率と定着温度との関係を示すグラフである。

第1図



特許出願人 小西六写真工業株式会社
同 積水化学工業株式会社
代理人 弁理士 福村直樹



第1頁の続き

②発明者 塩原 友雄 京都府京都市中京区壬生坊城町48番地の3
②発明者 大山 康彦 京都府京都市左京区浄土寺南田町144番地

手続補正書

昭和63年 2月29日

特許庁長官 殿

1 事件の表示

昭和62特許願第48522号

2 発明の名称

静電荷像現像用トナー

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名称 (127) コニカ株式会社 (他1名)

代表者 井手 恵生

4 代理人

住所 東京都新宿区西新宿8丁目9番5号

セントラル西新宿3階

電話03-361-2738

氏名 弁理士(8759) 福村直樹

5 補正命令の日付 なし; 自発

6 補正により増加する発明の数 0

7 補正の対象 特許請求の範囲および発明の詳細な説明の欄

平均粒径」に補正する。

以上

8 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の通りに補正する。

(2) 明細書の第4ページ最下行に記載の「低」を「低分子量の」に補正する。

(3) 明細書の第8ページ下から8行目に記載の「を構成単位と」を削除する。

(4) 明細書第14ページ第8行に記載の「単位する」を「単位とする」に補正する。

(5) 明細書の第15ページ第9行に記載の「15以」を「15重量%以」に補正する。

(6) 明細書の第17ページ第1行に記載の「成分が」を「成分のガラス転移点が」に補正する。

(7) 明細書の第23ページ下から7行目に記載の「を有する」を「含有の」に補正する。

(8) 明細書の第28ページ下から4行目に記載の「g」を削除する。

(9) 明細書の第28ページ下から2行目に記載の「約11μmの平均粒度」を「約11.0μmの

別紙

特許請求の範囲を以下のとおりに補正する。

記

(1) 低分子量の重合体成分と高分子量の重合体成分とからなると共に少なくとも前記低分子量重合体成分はカルボン酸成分を含有する重合体と多価金属化合物とを反応させて得られた樹脂を主成分として含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

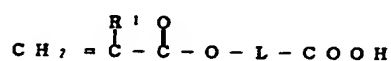
(2) 前記低分子量の重合体成分の分子量分布の極大値が $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ であり、前記高分子量の重合体成分の分子量分布の極大値が $10^5 \sim 2 \times 10^6$ である前記特許請求の範囲第1項に記載の静電荷像現像用トナー。

(3) 前記低分子量の重合体成分が、スチレン系単量体(a)、アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル系単量体(b)、および水酸基を有するアクリル酸もしくはメタクリル酸系誘導体とジカルボン酸とのエステル化反応によって得られる半エステル化合物(c)とから得られる前記特

許請求の範囲第1項または第2項に記載の静電荷像現像用トナー。

(4) 前記低分子量の重合体成分および前記高分子量の重合体成分がいずれも、スチレン系単量体(a)、アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル系単量体(b)、および水酸基を有するアクリル酸もしくはメタクリル酸系誘導体とジカルボン酸とのエステル化反応によって得られる半エステル化合物(c)とから得られる前記特許請求の範囲第1項または第2項に記載の静電荷像現像用トナー。

(5) 前記半エステル化合物(c)が、式



(ただし、前記式中、Lは分子鎖中にエステル結合を有する炭素数3以上の2価の結合基を表わし、R¹は水素原子またはメチル基を表わす。)で示される前記特許請求の範囲第3項または第4項に記載の静電荷像現像用トナー。

(6) 前記式中のLが、式、



(ただし、式中、R²は水素原子またはメチル基を表わし、mは1~14、nは0~8を表わす。)で示される2価の結合基である前記特許請求の範囲第5項に記載の静電荷像現像用トナー。

(7) 前記金属化合物が亜鉛属金属またはアルカリ土類金属の化合物である前記特許請求の範囲第1項から第6項に記載の静電荷像現像用トナー。」